

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, XXII^[1]Nucleophile Acylierung α,β -ungesättigter Aldehyde durch umgepolte α,β -ungesättigte AldehydeSiegfried Hünig*, Matthias Schäfer^[2] und Walter Schweeberg^[3]Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 5. Juni 1992

Key Words: Umpolung / Nucleophilic acylation / Regioselectivity**Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, XXII^[1]. – Nucleophilic Acylation of α,β -Unsaturated Aldehydes by Umpolung of α,β -Unsaturated Aldehydes**

Ambident anions $1_A \rightarrow 1_D$, obtained from $1a-d$ by LDA, are treated with α,β -unsaturated aldehydes $2a-c$. In all cases the kinetically controlled 1,2/ α adducts **3** are formed which in contrast to 1,2/ α adducts with α,β -unsaturated ketones do not rearrange to the thermodynamically stable 1,4/ α - or 1,4/ γ

products **4a** and **6**. Adducts **4** are smoothly formed if imines of **2** are applied. A thermal oxy-Cope rearrangement transforms adducts **3** into **6**. Substantial proportions of 1,2/ γ adducts **5** are produced from 1_A and **2** in the presence of magnesium bromide.

In der vorangehenden Mitteilung^[1] haben wir in einer systematischen Studie die Reaktionen zwischen den durch Deprotonierung umgepolter α,β -ungesättigter Aldehyde erzeugten ambidenten Nucleophilen **A** und den α,β -ungesättigten Ketonen **B** als ambidenten Elektrophilen beschrieben. Dabei sind in Abhängigkeit von Substitutionsmuster der Reaktionspartner sowie den Bedingungen alle vier regioisomeren Produkte **C–F** zu fassen.

Um dieses Ergebnis erzielen zu können, war der Einsatz der sehr solvolyse- und wanderungsträgen *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe in **A** wichtig, da die üblicherweise verwendete Trimethylsilyl-Gruppe in den primären Addukten Folgereaktionen auslösen kann, die das durch kinetische bzw. thermodynamische Reaktionskontrolle geprägte Addukt-spektrum verfälschen können^[1]. Für bestimmte präparative Zwecke bietet allerdings die leicht wandernde Trimethylsilyl-Gruppe Vorteile^[4–12].

Nunmehr berichten wir, mit welcher Regioselektivität die Reaktion der gleichen aus $1a-d$ durch Deprotonierung er-

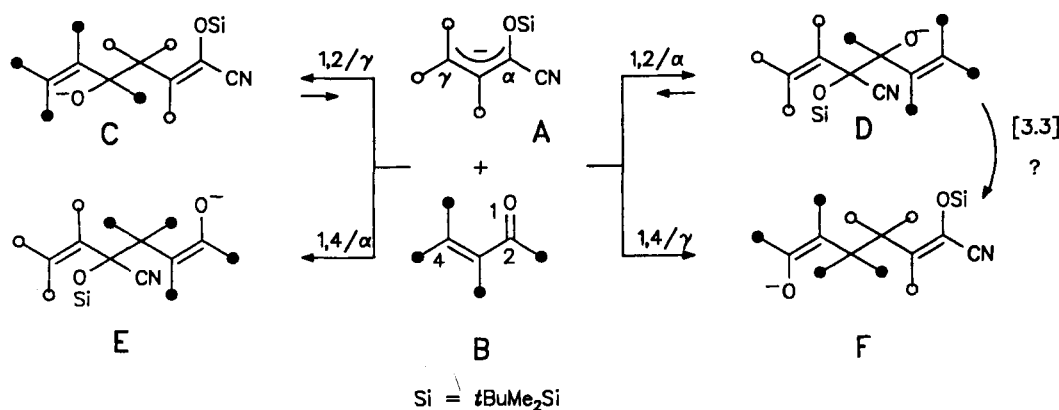
zeugten ambidenten Nucleophile $1a-d_A$ mit den α,β -ungesättigten Aldehyden $2a-c$ verläuft.

Die im Vergleich zu α,β -ungesättigten Ketonen stark bevorzugte 1,2-Addition von Nucleophilen an α,β -ungesättigte Aldehyde^[13–16] läßt bei der Reaktion **1** + **2** vorwiegend 1,2/ α -Addukte **3** (vgl. Typ **D**) und eventuell 1,2/ γ -Addukte **4** (vgl. Typ **C**) erwarten. Tatsächlich lassen sich 1,4/ α -Addukte **5** (vgl. Typ **E**) nur durch vorübergehende Veränderung der Aldehyd-Gruppe von **3** gewinnen. Auch die 1,4/ γ -Addukte **6** (vgl. Typ **F**) sind nicht in der Reaktionsmischung nachzuweisen, werden jedoch erwartungsgemäß^[1] durch thermische Oxy-Cope-Umlagerung aus den isolierten 1,2/ α -Addukten **3** erhalten.

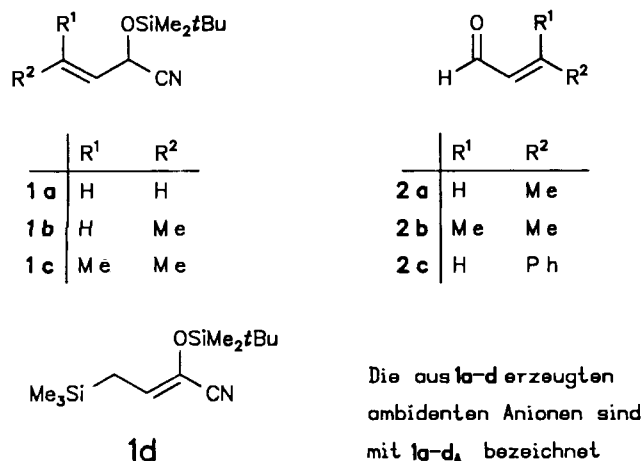
Reaktion der allylischen Anionen 1_A mit den α,β -ungesättigten Aldehyden **2**

Wie im Falle der α,β -ungesättigten Ketone gezeigt, werden mit den aus **1** und LDA erzeugten Anionen 1_A die kinetisch kontrollierten 1,2/ α -Addukte **D** bevorzugt in dem ge-

Schema 1



Schema 2

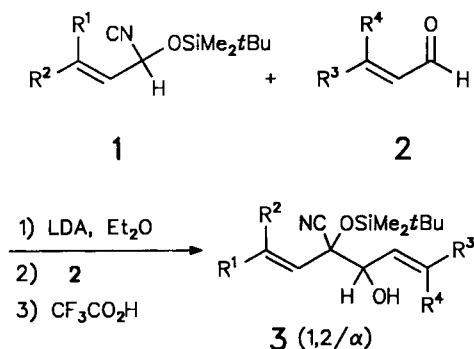


genüber THF weniger polaren Diethylether gebildet^[1]. Hierbei muß die Reaktionstemperatur bei -78°C gehalten werden, da beim Erwärmen auf 0°C in den meisten Fällen Umlagerung zum thermodynamisch stabileren 1,4/ α -Addukt **E** auftritt^[1].

Dementsprechend führt auch die Umsetzung von 1_A mit 2, wie Tab. 1 zeigt, in Ether glatt zu den 1,2/ α -Addukten 3. Im Falle von 1b_A + 2a wurde die Reaktionsmischung vor der Aufarbeitung bis -20°C erwärmt. Selbst dann trat keine Umlagerung des 1,2/ α -Adduktes 3b_A zum 1,4/ α -Addukt 4b_A auf. Das isolierte Produkt enthielt jedoch ca. 24% 7b_A, welches durch die oft beobachtete^[5–12] 1,4-*O*-Silylwanderung unter Cyanid-Abspaltung aus 3b_A entstanden ist.

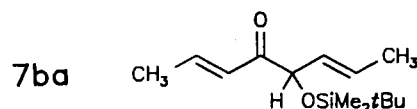
Allerdings können wir nicht entscheiden, ob das Umlagerungsprodukt 7b_A bereits bei -20°C in der Reaktions-

Tab. 1. Reaktion von aus 1 erzeugten Allyl-Anionen mit α,β -ungesättigten Aldehyden 2 bei -78°C zu den 1,2/ α -Addukten 3



1	R ¹	R ²	2	R ³	R ⁴	3	Ausb. %	Diastereom.-verhältnis
a	H	H	b	Me	Me	ab	82	60:40 ^[a]
a	H	H	c	H	Ph	ac	71	50:50 ^[a]
b	H	Me	a	H	Me	ba	92 ^[b]	—
c	Me	Me	c	H	Ph	cc	72	50:50 ^[c]
d	SiMe ₃	H	c	H	Ph	dc	64	70:30 ^[c]

^[a] Rohproduktverhältnis. — ^[b] Andere Aufarbeitung, s. Text. — ^[c] Nach Reinigung.

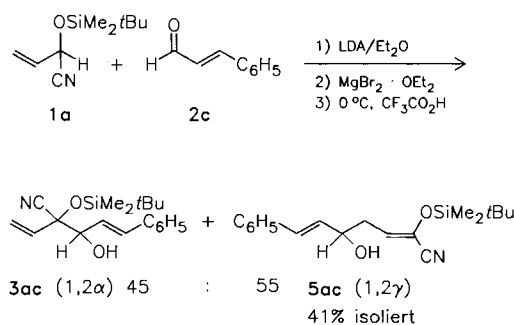


lösung entstanden ist oder im Laufe der nur dort noch benutzten Aufarbeitung mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, bei der zunächst ein pH-Wert von 10–11 erreicht wird. Diese Unsicherheit entfällt durch Beenden der Reaktion mit Trifluoressigsäure^[1].

Destilliert man die Mischung von 3b_A und 7b_A im Vakuum, so wird Blausäure abgespalten, und es resultiert nur noch 7b_A mit 92% Ausbeute.

Wie von der Reaktion mit α,β -ungesättigten Ketonen her zu erwarten^[1], addiert sich auch 1d_A, das allylische Anion mit der elektrophilen SiMe₃-Gruppe in γ -Stellung, nur in 1,2-Position an Zimtaldehyd (2c) zu 3dc (1,2/ α).

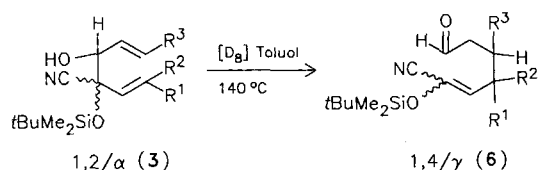
Bei der systematischen Untersuchung der Addition der Anionen 1a–c an α,β -ungesättigte Ketone zeigte sich, daß 1,2/ γ -Addukte nur in Gegenwart von Magnesiumbromid auftreten^[1]. Ein entsprechender Versuch mit 1a_A und Zimtaldehyd (2c) zeigte tatsächlich, daß auch hier neben 3ac zu gleichen Teilen das 1,2/ γ -Addukt 5ac entsteht, das sich nach chromatographischer Trennung in 41proz. Ausbeute gewinnen ließ.



Oxy-Cope-Umlagerung der 1,2/ α -Addukte 3 in die 1,4/ γ -Addukte 6

Verfolgt man die Umlagerung von 3ac, 3cc und 3dc in [D₈]Toluol bei 140°C ¹H-NMR-spektroskopisch, so beobachtet man eine [3,3]-Umlagerung zu den 1,4/ γ -Produkten 6ac, 6cc und 6dc, die damit bequem zugänglich werden (Tab. 2).

Allerdings verläuft die Umlagerung wesentlich langsamer als die der 1,2/ α -Addukte vom Typ D aus 1 und den entsprechenden Methylketonen. Diese beschleunigende Wirkung einer 3-Methylgruppe an einem 1,5-Hexadien ist auch von anderen Beispielen bekannt^[17]. Die langsame Umlagerung 3 \rightarrow 6 nach Tab. 2 macht auch verständlich, daß die anionische Oxy-Cope-Umlagerung 3_A \rightarrow 6_A im Reaktionsmedium nicht beobachtet wird, trotz der bekannten starken Beschleunigung durch die negative Ladung^[18]. Das Addukt 3dc liefert ebenso wie das mit Benzalacetone erzeugte^[1] das Umlagerungsprodukt 6dc nur als eines der beiden möglichen Diastereomerenpaare, also nur ein *E/Z*-Gemisch. Damit werden auch bei dieser electrocyclischen Reaktion von den möglichen Übergangszuständen zwei verschiedene Sesselformen^[1] bevorzugt.

Tab. 2. [3,3]-Sigmatrope Umlagerung der 1,2/ α -Additionsprodukte **3** zu den 1,4/ γ -Additionsprodukten **6** in [D₈]Toluol bei 140 °C

3	R ¹	R ²	R ³	min	6	Ausb. %	E/Z-Verhältnis ^[a]
ac	H	H	Ph	30	ac	65 ^[b]	45:55
cc	Me	Me	Ph	210	cc	67 ^[b]	34:66
dc	SiMe ₃	H	Ph	210	dc	65 ^[b,c]	34:66

^[a] Nach Reinigung. — ^[b] Dem Reaktionsgemisch wird vor dem Erwärmen eine Spatelspitze Hydrochinon zugesetzt. — ^[c] Nach Radialchromatographie werden zusätzlich 55.0 mg (20%) **1d** zurückgewonnen, von den beiden möglichen Diastereomeren **6dc** wird nur eines isoliert.

Auffällig ist die deutlich niedrige Ausbeute an **6** (ca. 65%) im Vergleich zu der aus den Methylketon-Addukten vom Typ **D** (vgl. Lit.^[1]) erzielten von ca. 85%. Da bei der Umlagerung von **3dc** neben 65% **6dc** noch 20% **1d** isoliert werden, ist bei den vorliegenden Addukten eine stärker konkurrierende Retro-En-Reaktion^[1] anzunehmen.

Reaktion der Allyl-Anionen **1_A** mit Iminen α,β -ungesättigter Aldehyde zu 1,4/ γ -Addukten

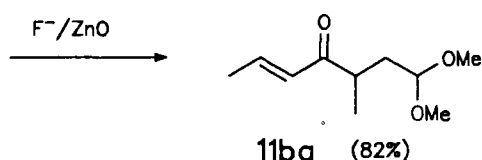
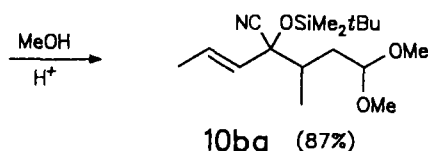
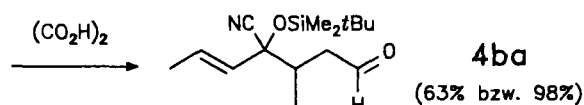
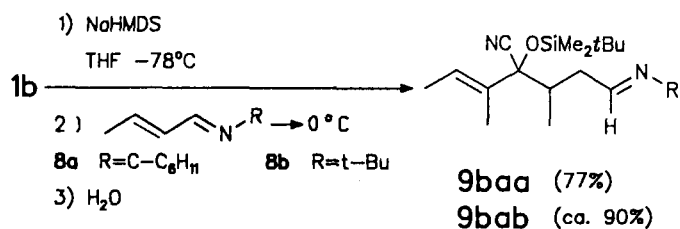
Regioselektive Michael-Additionen an α,β -ungesättigte Aldehyde sind nur in speziellen Fällen zu erzielen^[19–21]. Ersetzt man hingegen die Carbonyl- durch eine weniger polare (und möglichst sperrige) Imingruppe, so herrscht nunmehr mit verschiedenen Nucleophilen 1,4-Addition vor^[22], wobei sogar hohe chirale Induktionen erzielt werden können^[23].

Imine α,β -ungesättigter Aldehyde sind aus diesen und primären Aminen in akzeptablen Ausbeuten darstellbar^[24]. Darüber hinaus bietet die Horner-Reaktion unter C–C-Verknüpfung eine wichtige Alternative zur Synthese der erforderlichen Imine^[25].

Als Modelle setzten wir die Cyclohexyl- und *tert*-Butylimine **8a** bzw. **8b** mit **1b** um. Die Reaktion verlief jedoch selbst in THF uneinheitlich, wenn **1b** mit LDA deprotoniert wurde. Erst der Wechsel der Base zu Natrium-hexamethyldisilazid (NaHMDS) brachte den gewünschten Erfolg.

Die Addukte **9baa** und **9bab** ließen sich nunmehr glatt isolieren und mit Acetatpuffer oder Oxalsäure^[25b,c,26] regio-selektiv zu dem 1,4/ α -Addukt **4ba** hydrolysieren. Dieser Aldehyd mit geschützter Ketofunktion läßt sich glatt in ein Keton mit geschützter Aldehydfunktion umwandeln. Dazu wird **4ba** mit Methanol zu **10ba** acetalisiert. Nach Desilylierung mit Tetrabutylammonium-fluorid und Zinkoxid, um die entstehenden Cyanid-Ionen abzufangen, resultiert das α,β -ungesättigte Keton **11ba** mit geschützter Aldehydfunktion.

Im Gegensatz zur nucleophilen Acylierung von α,β -ungesättigten Ketonen mit den aus **1** erzeugten ambidenten Allyl-Anionen^[1] bleibt diese Reaktion bei Einsatz der α,β -



ungesättigten Aldehyde **2** beim kinetisch kontrollierten 1,2/ α -Produkt **3** stehen. Die weitere Umwandlung zu den thermodynamisch stabileren 1,4/ α -Addukten **4** oder 1,4/ γ -Addukten **6** unterbleibt. Die Addukte **4** entstehen jedoch glatt, wenn an Stelle der α,β -ungesättigten Aldehyde deren Imine (z. B. **8a** und **8b**) eingesetzt werden. Auch die Addukte **6** sind präparativ zugänglich, wenn die Addukte **3** einer thermischen Oxy-Cope-Umlagerung unterworfen werden. Wie beim Einsatz α,β -ungesättigter Ketone sind auch hier die 1,2/ γ -Addukte **5** in Gegenwart von Magnesium-Ionen in hohen Anteilen zu erhalten.

Experimenteller Teil

Geräte, Solventien, Reagentien sowie allgemeine Arbeitsvorschriften AAV 1 und 2 vgl. Lit.^[27] Analyse der Produkte siehe Lit.^[1]

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-ethenyl-3-hydroxy-5-methyl-4-hexennitril (**3ab**): Gemäß AAV 1 werden 395 mg (2.00 mmol) **1a** mit 2.20 mmol LDA in 5 ml Et₂O metalliert und mit 176 mg (2.10 mmol) 3,3-Dimethylacrolein (**2b**) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min bei –78 °C gerührt, bevor nach AAV 2 mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure aufgearbeitet wird. Man erhält 591 mg (105%) eines gelblichen Öls. RC (2 mm, Et₂O/PE 1:10): 462 mg (82%) **3ab** als farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3490 cm^{–1} (OH), 2980–2880 (CH), 1665 (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.17, 0.35 (2 s, 6H, SiMe₂), 0.97 (s, 9H, CMe₃), 1.77, 1.84 (2 br. s, 6H, 5-CH₃, 6-H), 2.50, 2.57 (2 s, 1H, OH), 4.29, 4.35 (2 d, *J*_{3H,4H} = 9.4 Hz, 3-H), 5.10–5.94 (m, 4H, 4-, 1', 2'-H).

C₁₅H₂₇NO₂Si (281.5) Ber. C 64.00 H 9.67 N 4.97
Gef. C 63.67 H 9.76 N 5.45

(*E*)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-ethenyl-3-hydroxy-5-phenyl-4-pentennitril (**3ac**): Nach AAV 1 werden 790 mg (4.00 mmol)

1a mit 541 mg (4.10 mmol) Zimtaldehyd (**2c**) umgesetzt. Es wird mit 1.03 g (9.00 mmol) Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet. Man erhält 1.42 g (108%) Rohprodukt. RC (4 mm, Et₂O/PE 1:5): zwei Fraktionen, die außer **3ac** noch **2c** enthalten. Zum Entfernen des Elektrophils werden beide Fraktionen 2 h an der Ölpumpe (0.02 Torr) auf 40 °C erwärmt. Da nur die 1. Fraktion mit hochauflösender ¹H-Kernresonanzspektroskopie und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht wurde, beziehen sich die angegebenen spektroskopischen Daten nur auf ein Diastereomer. Das Diastereomerenverhältnis beträgt nach Reinigung 53:47. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3500 cm⁻¹ (OH), 3090, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.21, 0.32 (2 s, 6H, SiMe₂), 0.96 (s, 9H, CMe₃), 2.90 (br. s, 1H, OH), 4.32 (br. d, $J_{3H,4H}$ = 6.3 Hz, 1H, 3-H), 5.49 (d, $J_{2'H,1'H}$ = 10.3 Hz, 1H, 2'-H_a), 5.73 (d, $J_{2'H,1'H}$ = 17.0 Hz, 1H, 2'-H_b), 5.86 (dd, $J_{1'H,2'H_a}$ = 10.3, $J_{1'H,2'H_b}$ = 17.0 Hz, 1H, 1'-H), 6.22 (dd, $J_{4H,3H}$ = 6.3, $J_{4H,5H}$ = 16.5 Hz, 1H, 4-H), 6.77 (d, $J_{5H,4H}$ = 16.5 Hz, 1H, 5-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -3.91, -3.13 (2 q, SiMe₂), 18.2 (s, CMe₃), 25.6 (q, CMe₃), 77.8 (d, C-3), 78.1 (s, C-2), 118.0 (s, C-1), 120.0 (t, C-2'), 126.7, 128.1, 128.6 (3 d, Aromaten-C), 123.9, 134.4, 134.7 (3 d, C-1', -4, -5), 136.1 (s, Aromaten-C-i).

C₁₉H₂₇NO₂Si (329.5) Ber. C 69.26 H 8.26 N 4.25
Gef. C 69.39 H 8.21 N 4.43

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-[(*E*)-1-hydroxy-3-phenyl-2-propenyl]-4-methyl-3-pentennitril (**3cc**): Nach AAV 1 werden 902 mg (4.00 mmol) **1c** mit 541 mg (4.10 mmol) **2c** umgesetzt. Es wird mit 1.03 mg (9.00 mmol) Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet. Man erhält 1.50 g (105%) Rohprodukt. Zweimalige Auftrennung durch RC (4 mm, Et₂O/PE 1:5): 1.03 g (72%) **3cc** als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 50:50. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3480 cm⁻¹ (OH), 3090, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 1665 (C=C). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.24, 0.24, 0.29, 0.32 (4 s, 6H, SiMe₂), 0.95, 0.98 (2 s, 9H, CMe₃), 1.82, 1.84, 1.96, 2.00 (4 d, J = 1.1 Hz, 6H, 4-CH₃, 5-H), 4.37 (dd, $J_{1'H,2'H}$ = 6.4, $J_{1'H,OH}$ = 1.4 Hz, 0.5H, 1'-H), [4.38] (dd, $J_{1'H,2'H}$ = 6.6, $J_{1'H,OH}$ = 1.4 Hz, 0.5H, 1'-H), 5.18, [5.23] (2 sept., J = 1.1 Hz, 1H, 3-H), 6.26 (dd, $J_{2'H,3'H}$ = 16.3, $J_{2'H,1'H}$ = 6.4 Hz, 0.5H, 2'-H), 6.30 (dd, $J_{2'H,3'H}$ = 17.8, $J_{2'H,1'H}$ = 6.6 Hz, 0.5H, 2'-H), 6.80 (t, J = 16.5 Hz, 1H, 3'-H), 7.26–7.46 (m, 5H, Aromaten-H). Das OH-Signal ist sehr flach und stark verbreitert bei δ ca. 2.50–2.90. — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -3.92, -3.37, -3.31 (3 q, SiMe₂), 18.1 (s, CMe₃), 19.1, 19.2, 27.3 (3 q, 4-CH₃, C-5), 25.5, 25.6 (2 q, CMe₃), 74.1, 74.8 (2 s, C-2), 78.3 (d, C-1'), 119.4, 119.8 (2 s, C-1), 121.4, 122.0, 124.2, 124.9, 134.3 (5 d, C-2', C-3', C-3), 126.6, 127.9, 128.5 (3 d, Aromaten-C), 136.3 (s, Aromaten-C-i), 139.8, 140.3 (2 s, C-4).

C₂₁H₃₁NO₂Si (357.6) Ber. C 70.54 H 8.74 N 3.92
Gef. C 70.19 H 8.64 N 4.20

(*E*)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-hydroxy-5-phenyl-2-[(*E*)-2-(trimethylsilyl)ethenyl]-4-pentennitril (**3dc**): Gemäß AAV 1 werden 1.08 g (4.00 mmol) **1d** mit 4.40 mmol LDA in 10 ml THF umgesetzt und 2 h bei -78 °C nachgerührt, bevor 1.14 g (4.40 mmol) MgBr₂ · OEt₂ zugegeben und 1 weitere h bei -78 °C gerührt wird. Nach Zugabe von 541 mg (4.10 mmol) **2c** wird das Reaktionsgemisch 30 min bei -78 °C belassen und anschließend mit 1.03 g (9.00 mmol) Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet. Man erhält 1.43 g (89%) Rohausbeute. RC (4 mm, Et₂O/PE 1:10): 1.03 g (64%) **3dc** als leicht gelbliche ölige Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 70:30. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3480 cm⁻¹ (OH), 3090, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 1650, 1610 (C=C). — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = [0.18], 0.21 (2 s, 9H, SiMe₃), 0.24, [0.26], 0.33, [0.36] (4 s, 6H, SiMe₂), 1.00, [1.09] (2 s, 9H, CMe₃), [4.38] (dd, $J_{3H,4H}$ = 6.3, $J_{3H,OH}$ = 1.5 Hz, 0.3H, 3-H),

4.39 (dd, $J_{3H,4H}$ = 6.7, $J_{3H,OH}$ = 1.5 Hz, 0.7H, 3-H), 2 AB-Systeme {(δ_A = [6.02], 6.08, δ_B = [6.47], 6.50 (1H, 1'-H, 2'-H), J_{AB} = [18.9 Hz], 18.8 Hz), [6.25 (dd, $J_{4H,5H}$ = 16.4, $J_{4H,3H}$ = 6.3 Hz, 0.3H, 4-H)], 6.28 (dd, $J_{4H,5H}$ = 16.5, $J_{4H,3H}$ = 6.7 Hz, 0.7H, 4-H), [6.79] (d, $J_{5H,4H}$ = 16.4 Hz, 0.3H, 5-H), 6.80 (d, $J_{5H,4H}$ = 16.5 Hz, 0.7H, 5-H), 7.30–7.46 (m, 5H, Aromaten-H). Die Zuordnung der olefinischen Protonen ist nicht gesichert. — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -3.98, -3.10 (2 q, SiMe₂), -1.77 (q, SiMe₃), 18.1 (s, CMe₃), 25.4, [25.5] (q, CMe₃), 77.8 (d, C-3), 79.2, [79.6] (2 s, C-2), [118.1], 118.4 (2 s, C-1), 124.2, 124.7, 126.5, 127.9, 128.4, 134.5 (6 d, Aromaten-C, C-4, -5), 136.2 (s, Aromaten-C-i), 136.2, [136.5], [140.4], 140.7 (4 d, 1'-H, 2'-H).

C₂₂H₃₅NO₂Si₂ (401.7) Ber. C 65.78 H 8.78 N 3.49
Gef. C 65.63 H 8.82 N 3.91

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-hydroxy-2-(1-propenyl)-4-hexennitril (**3ba**) und 5-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2,6-octadien-4-on (**7ba**): In Anlehnung an AAV 1 werden 1.06 g (5.00 mmol) **1b** in 15 ml *t*BuOMe mit LDA deprotoniert und bei -78 °C mit 0.35 g (5.00 mmol) frisch dest. Crotonaldehyd (**2a**) versetzt. Nach 15 min wird auf -20 °C aufgewärmt und nach weiteren 15 min durch mehrfaches Ausschütteln mit ges. NH₄Cl-Lösung (vgl. Lit.^{[10])} aufgearbeitet. Man erhält 1.31 g (93%) Rohprodukt, das laut ¹H-NMR-Spektrum aus **3ba** und **7ba** (ca. 80:20) besteht. Kugelrohrdestillation (90 °C/5 · 10⁻² Torr) verwandelt das Gemisch in 1.17 g (92%) **7ba**. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1697 cm⁻¹ (C=O), 1630 (C=C), 1255, 838 (SiCH₃). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = -0.02 (s, 6H, SiMe₂), 0.85 (s, 9H, *t*Bu), 1.63 (ddd, J_1 = 1.50, J_2 = 1.50, J_3 = 6.75 Hz, 3H, CH₃), 1.81 (dd, J_4 = 1.50, J_5 = 6.75 Hz, 3H, CH₃), 4.50 (ddq, J_1 = 1.50, J_6 = 1.50, J_7 = 6.75 Hz, 1H, CH), 5.37 (ddq, J_6 = 1.50, J_7 = 6.75, J_8 = 15.0 Hz, 1H, Olefin-H), 5.82 (ddq, J_6 = 1.50, J_3 = 6.75, J_8 = 15.0 Hz, 1H, Olefin-H), 6.45 (dq, J_4 = 1.50 Hz, J_9 = 15.8 Hz, 1H, Olefin-H), 6.95 (dq, J_5 = 6.75, J_9 = 15.8 Hz, 1H, Olefin-H).

C₁₄H₂₆O₂Si (254.4) Ber. C 66.10 H 10.30
Gef. C 66.35 H 10.48

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-7-oxo-5-phenyl-2-heptennitril (**6ac**): 100 mg (0.30 mmol) **3ac** werden mit wenig Hydrochinon in 1.0 ml [D₈]Toluol auf 140 °C erhitzt, bis **3ac** verbraucht ist (30 min). Kugelrohrdestillation liefert bei 125/5 Torr 65 mg (65%) **6ac** (E/Z = 45:55). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3090 cm⁻¹, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 2210 (CN), 1725 (C=O), 1635 (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = [0.05], 0.21, 0.24 (3 s, 6H, SiMe₂), [0.86], 0.95 (2 s, 9H, CMe₃), 2.39–2.79 (m, 4H, 4-, 6-H), 3.25–3.32 (m, 1H, 5-H), 5.31, [5.43] (2 t, $J_{3H,4H}$ = 7.5 Hz, [$J_{3H,4H}$ = 8.0 Hz], 1H, 3-H), 7.15–7.48 (m, 5H, Aromaten-H), 9.63, [9.64] (2 t, $J_{7H,6H}$ = 1.3 Hz, [$J_{7H,6H}$ = 1.5 Hz], 1H, 7-H). — ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = [-5.30], -4.92 (2 q, SiMe₂), 17.9, [18.0] (2 s, CMe₃), [25.2], 25.3 (2 q, CMe₃), 31.9, [34.5] (2 t, C-4), 38.8, [39.5] (2 d, C-5), 49.3, 49.4 (2 t, C-6), [114.8], 116.3 (2 s, C-1), 124.9 (s, C-2), 124.5, 126.1, 127.1, 127.3, 128.9 (6 d, Aromaten-C, C-3), 141.9, 142.2 (2 s, Aromaten-C-i), 200.2 (d, C-7).

C₁₅H₂₇NO₂Si (329.5) Ber. C 69.26 H 8.26 N 4.25
Gef. C 69.40 H 8.20 N 3.86

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4,4-dimethyl-7-oxo-5-phenyl-2-heptennitril (**6cc**): 100 mg (0.28 mmol) **3cc** werden mit wenig Hydrochinon in 1.0 ml [D₈]Toluol bis zu dessen Verschwinden auf 140 °C erhitzt (210 min). RC (2 mm, Et₂O/PE 1:1): 67 mg (67%) **6cc** (E/Z = 34:66). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3090 cm⁻¹, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 2210 (CN), 1720 (C=O), 1630 (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = [0.20], [0.21], 0.33 (3 s, 6H, SiMe₂), [0.95], 0.98 (2 s, 9H, CMe₃), 1.11, [1.19] (2 s, 6H, 4-CH₃), [2.75–2.82], 2.91–2.99 (2 m, 2H, 6-H), [3.25], 3.40 (2 dd,

[$J_{5\text{H},6\text{H}_a} = 11.3$, $J_{5\text{H},6\text{H}_b} = 4.0$ Hz], $J_{5\text{H},6\text{H}_a} = 11.3$, $J_{5\text{H},6\text{H}_b} = 4.0$ Hz, 1H, 5-H), [5.64], 5.21 (2 s, 1H, 3-H), 7.16–7.40 (m, 5H, Aromaten-H), 9.53, [9.55] (2 dd, $J_{7\text{H},6\text{H}_a} = 2.8$, $J_{7\text{H},6\text{H}_b} = 1.3$ Hz, [$J_{7\text{H},6\text{H}_a} = 2.8$, $J_{7\text{H},6\text{H}_b} = 1.2$ Hz], 1H, 7-H). — ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = [-4.86]$, -4.32 (2 q, SiMe_2), 18.2 (s, CMe_3), 25.6 (q, CMe_3), 25.0, 25.4, [26.9], [27.4] (4 q, 4- CH_3), [37.9], 40.0 (2 s, C-4), 45.0 (t, C-6), 48.8, [50.0] (2 d, C-5), [115.9], 117.0 (2 s, C-1), 127.3 (s, C-2), 127.2, 128.2, 129.5 (3 d, Aromaten-C), 132.5, [135.6] (2 d, C-3), [139.3], 139.6 (2 s, Aromaten-C-i), [200.9], 201.1 (2 d, C-7).

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Si}$ (357.5) Ber. C 70.54 H 8.74 N 3.92
Gef. C 70.28 H 8.97 N 4.19

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-7-oxo-5-phenyl-4-(trimethylsilyl)-2-heptennitril (**6dc**): 400 mg (1.00 mmol) **3dc** werden mit wenig Hydrochinon in 1.5 ml [D_8]Toluol auf 140°C bis zum vollen Umsatz erhitzt (210 min). RC des Rohprodukts (4 mm, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ 1:5): neben 55 mg (20%) **1d** noch 260 mg (65%) **6dc** (*E/Z* = 34:66, nur ein Diastereomeres) mit Schmp. 45–46°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090\text{ cm}^{-1}$, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 2205 (CN), 1720 (C=O), 1620 (C=C). — ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = [-0.19]$, -0.18 (2 s, 9H, SiMe_3), [0.25], 0.25, [0.26], 0.31 (4 s, 6H, SiMe_2), [0.98], 0.99 (2 s, 9H, CMe_3), [2.27], 2.62 (2 dd, [$J_{4\text{H},3\text{H}} = 6.4$, $J_{4\text{H},5\text{H}} = 5.3$ Hz], $J_{4\text{H},3\text{H}} = 6.1$, $J_{4\text{H},5\text{H}} = 4.9$ Hz, 1H, 4-H), 2.74–2.81 (m, 2H, 6-H), 3.36–3.42 (m, 1H, 5-H), 5.47, [5.56] (2 d, $J_{3\text{H},4\text{H}} = 6.1$ Hz, [$J_{3\text{H},4\text{H}} = 6.4$ Hz], 1H, 3-H), 7.17–7.34 (m, 5H, Aromaten-H), 9.56, [9.58] (2 t, $J_{7\text{H},6\text{H}} = 2.1$ Hz, [$J_{7\text{H},6\text{H}} = 2.0$ Hz], 1H, 7-H). — ^{13}C -NMR (650 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.62$ (q, SiMe_2), -2.19 (q, SiMe_3), 18.0 (s, CMe_3), 25.4 (q, CMe_3), 35.0, [36.6] (2 d, C-4), 41.0, [41.2] (2 d, C-5), 50.4, [50.9] (2 t, C-6), [115.5], 16.9 (2 s, C-1), 122.9 (s, C-2), 127.2, 127.8, 128.1, 128.8 (4 d, Aromaten-C, C-3), [142.9], 143.0 (2 s, Aromaten-C-i), 291.1, [202.2] (2 d, C-7).

$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{Si}_2$ (401.7) Ber. C 65.78 H 8.78 N 3.49
Gef. C 65.52 H 8.85 N 3.62

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-[(cyclohexylimino)methyl]-3-methyl-2-(1-propenyl)-3-pentennitril (**9baa**) und Hydrolyse zu 2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-methyl-5-oxo-2-(1-propenyl)pentannitril (**4ba**): 385 mg (2.20 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (NaBTSA) werden in 5 ml THF bei -78°C vorgelegt, und mit 424 mg (2.00 mmol) **1b** in weiteren 5 ml THF wird in 30 min die gelbe Lösung des Nucleophils **1b**-Na erzeugt. Bei Zugabe von 303 mg (2.00 mmol) *N*-Cyclohexylcrotonaldehyd^[24] (**8a**) in 5 ml THF hellt sich die Lösung bei -78°C in einer stark exothermen Reaktion leicht auf. Nach 1 h bei -78°C wird bei 0°C noch 30 min gerührt, bevor mit ges. Ammonchloridlösung aufgearbeitet wird. Ausschütteln bis pH 8 mit ges. NaCl-Lösung nach Pentanzusatz (10 ml), Trocknen der organischen Phase (MgSO_4) und Entfernen (bis 1 Torr) aller flüchtigen Bestandteile ergibt 680 mg (94%) gelbes Öl. Nach Kugelrohrdestillation bei $150^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr verbleiben 557 mg (77%) **9baa** als farbloses Öl, das sich bei Luftkontakt rötlich verfärbt und sofort weiter verarbeitet wird. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3035\text{ cm}^{-1}$ (=CH), 1669 (C=N), 1628 (C=C), 1260, 842 (SiCH_3). — ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.20$ (s, 3H, SiCH_3), 0.32 (s, 3H, SiCH_3), 1.00 (s, 9H, CMe_3), 1.00–3.25 (m, 17H), 1.87 (m, 3H, CH_3), 5.38 (m, 1H, Olefin-H), 6.06 (m, 1H, Olefin-H), 7.60 (m, 1H, Aldimin-H).

557 mg (1.54 mmol) **9baa** werden in 2 ml THF 30 min bei Raumtemp. mit Pufferlösung (pH 4–5) aus 2.50 ml Essigsäure und 1.08 g Natriumacetat in 2.50 ml H_2O gerührt. Dabei tritt sofortige Rotfärbung auf. Schütteln mit ges. Na_2CO_3 -Lösung und Ausethern ergibt 320 mg (75%) eines roten Öls. Nach Kugelrohrdestillation bei $65^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr verbleiben 200 mg **4ba** als farbloses Öl, das sich an der Luft rasch verfärbt. Es wird als Dimethylacetal **10ba** charakterisiert. — **4ba**: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3020\text{ cm}^{-1}$ (=CH), 1723 (C=O),

1622 (C=C), 1259, 843 (SiCH_3). — ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.15$ (s, 3H, SiCH_3), 0.25 (s, 3H, SiCH_3), 0.33 (s, 9H, CMe_3), 1.10 (m, 3H), 1.82 (dd, $J_1 = 1.6$, $J_2 = 6.5$ Hz; 3H, CH_3), 2.50 (mc, 3H), 5.33 (dq, $J_1 = 1.6$, $J_3 = 15$ Hz; 1H, Olefin-H), 6.10 (dq, $J_2 = 6.5$, $J_3 = 15$ Hz; 1H, Olefin-H), 9.72 (m, 1H, CHO).

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-5,5-dimethoxy-3-methyl-2-(1-propenyl)pentannitril (**10ba**): 1.16 g (4.00 mmol) destilliertes **4ba** (Sdp. $65^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) werden mit 2.20 g Dowex W 50 in 5 ml Methanol und 2 g Molekularsieb (3 Å) gerührt, wobei sich die orangefarbene Lösung nach 1 h entfärbt. Nach 12 h wird 1 ml methanolische KOH zugesetzt, der Katalysator abfiltriert, mit Pentan gut gewaschen und die organische Phase im Rotationsverdampfer zu 1.26 g (96%) gelbem Öl (**10ba**) eingeengt. Nach Filtrieren mit Pentan über eine 2-cm-Kieselgelschicht und Kugelrohrdestillation ($80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) werden 1.14 g (87%) **10ba** als farbloses Öl isoliert. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1632\text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1263, 842 (SiCH_3). — ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , 1:1-Diastereomeregemisch): $\delta = 0.08$, 0.09 (s, 3H, SiCH_3), 0.18, 0.19 (s, 3H, SiCH_3), 0.86 (s, 9H, CMe_3), 1.00, 1.07 (d, $J_1 = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.37, 1.89, 2.20 (3 mc, 3H, 3 CH), 1.78 (dd, $J_2 = 1.5$, $J_3 = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 3.26, 3.27 (s, 3H, OCH_3), 3.31, 3.32 (s, 3H, OCH_3), 4.44, 4.47 (t, $J_4 = 4.5$ Hz, 1H, CH), 5.32 (dq, $J_2 = 1.5$, $J_5 = 15.5$ Hz, 1H, Olefin-H), 6.05 (dq, $J = 15.5$ Hz, 1H, Olefin-H). — ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 1:1-Diastereomeregemisch): $\delta = -4.03$, -3.99 (2 q, SiMe), -2.97 (Doppelsignal, q, SiMe), 14.25, 14.65 (2 q, 3- CH_3), 17.36 (Doppelsignal, q, C-3'), 18.17 (Doppelsignal, s, CMe_3), 25.58 (Doppelsignal, q, CMe_3), 33.37, 33.88 (t, C-4), 40.39, 30.50 (d, C-3), 51.36, 51.87, 53.33, 53.48 (q, OCH_3), 77.80, 77.84 (s, C-2), 102.82, 102.94 (d, C-5), 119.35, 119.45 (s, C-1), 129.72 (Doppelsignal, d, C-1'), 129.94, 130.10 (d, C-2').

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Si}$ (327.7) Ber. C 62.30 H 10.23 N 4.27
Gef. C 62.36 H 10.34 N 4.15

7,7-Dimethoxy-5-methyl-2-hepten-4-on (**11ba**): 300 mg (0.92 mmol) **10ba** werden mit 170 mg (1.00 mmol) BTAF und 120 mg (1.50 mmol) Zinkoxid bei 25°C in 2 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gerührt. Die gelbliche Mischung wird nach 2 h durch Zugabe ges. NaCl-Lösung aufgearbeitet, die wäßrige Phase zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit 10proz. K_2CO_3 -Lösung gewaschen. Nach Trocknen (K_2CO_3) und Einengen im Rotationsverdampfer verbleiben 182 mg (98%) **11ba** als gelbes Öl, das bei $40^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr kugelrohrdestilliert wird: 153 mg (82%) **11ba** als farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1690\text{ cm}^{-1}$, 1688 (C=O), 1628 (C=C). — ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17$ (d, $J_1 = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.45–2.42 (2 m, 2H, 2 CH), 1.99 (dd, $J_2 = 1.6$, $J_3 = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 2.97 (tq, $J_1 = 6.5$, $J_4 = 6.5$ Hz, 1H, CH), 3.36 (s, 3H, OCH_3), 3.38 (s, 3H, OCH_3), 4.38 (t, $J_5 = 6.0$ Hz, 1H, CH), 6.10 (dq, $J_2 = 1.6$, $J_6 = 16.0$ Hz, 1H, Olefin-H), 6.86 (dq, $J_3 = 6.5$, $J_6 = 16.0$ Hz, 1H, Olefin-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (186.2) Ber. C 64.49 H 9.74 Gef. C 64.29 H 9.61

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-[(*tert*-butylimino)methyl]-3-methyl-2-(1-propenyl)-3-pentennitril (**9bab**) und **4ba**: Bei -78°C werden 1.93 g (11.0 mmol) NaBTSA in 30 ml THF vorgelegt. Nach Zugabe von 1.26 g (10.0 mmol) *N*-*tert*-Butylcrotonaldehyd^[28] (**8b**) in 10 ml THF werden 2.12 g (10.0 mmol) 2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-butenitril (**1b**) langsam unter Gelbfärbung zugetropft. Nach 30 min bei -78°C wird die Reaktionslösung auf -20°C erwärmt und 90 min später mit 1 ml gesättigter NaCl-Lösung unter Farbaufhellung bei -10°C aufgearbeitet. Nach Pentanzugabe (10 ml), Ausschütteln bis pH 8 mit NaCl-Lösung und Trocknen der organischen Phase mit MgSO_4 werden zunächst im Rotationsverdampfer, später bei $25^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, das Lösungsmittel und Diisopropylamin entfernt und 2.69–3.36 g (80–99%) **9bab** als gelborangefarbenes luftempfindliches Öl erhalten. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1660$

cm^{-1} (C=N), 1630 (C=C), 1255, 838 (SiCH_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 0.20 (s, 3H, SiCH_3), 0.30 (s, 3H, SiCH_3), 0.97 (s, 9H, SiCMe_3), 1.24 (s, 9H, NCMe_3), 1.42–2.92 (m, 6H), 1.84 (m, 3H, CH_3), 5.37 (m, 1H, Olefin-H), 6.13 (m, 1H, Olefin-H), 7.57 (m, 1H, Aldimin-H).

1.69 g (5.00 mmol) **9bab** in 10 ml THF werden 12 h mit 5 ml ges. Oxalsäurelösung gerührt. Nach Verdünnen mit 10 ml Pentan wird die violette wäßrige Phase abgetrennt (pH 1) und die organische Phase wie oben zu 1.38 g **4ba** (99%, rotes Öl) aufgearbeitet. Die spektroskopischen Daten stimmen mit dem oben beschriebenen Produkt überein.

- [1] XXI. Mitteilung: S. Hünig, M. Schäfer, W. Schweeberg, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 191–204, voranstehend.
- [2] M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1987**.
- [3] W. Schweeberg, Dissertation, Universität Würzburg, **1983**.
- [4] K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig, G. Wehner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2045–2061.
- [5] S. Hünig, G. Wehner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2062–2067.
- [6] S. Hünig, G. Wehner, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 324–332.
- [7] M. Öller, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 959–967.
- [8] K. Fischer, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3344–3362.
- [9] K. Fischer, S. Hünig, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 564–569.
- [10] S. Hünig, C. Marschner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1329–1339.
- [11] S. Hünig, C. Marschner, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2131–2138.
- [12] S. Hünig, C. Marschner, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 107–114.
- [13] L. Wartski, M. El Bouz, J. Seyden-Penne, W. Dumont, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1543–1546.
- [14] A. Citterio, F. Minisci, E. Vismara, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 81–88.
- [15] J. Mulzer, G. Büntrupp, G. Hartz, U. Blaschek, G. Böhrer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3701–3724.
- [16] G. V. Krystal, V. V. Kulyanek, V. F. Kucherov, L. A. Yanovskaya, *Synthesis* **1979**, 107–109.
- [17] R. Wehrli, D. Bellus, H. J. Hansen, H. Schmid, *Chimia* **1976**, *30*, 416–423.
- [18] P. A. Wender, S. Mc. N. Sieburth, J. J. Petraitis, S. K. Singh, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3967–3975; K. Tangaraj, P. C. Sruivasan, S. Swammathan, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4983–4984; R. C. Gadwood, R. M. Lett, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2268–2275; N. Bluthe, M. Malcria, J. Gore, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4263–4266.
- [19] D. Morgans, Jr., G. B. Feigelson, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1131–1137.
- [20] [20a] C. Chuit, J. P. Foulon, J. F. Normant, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2305–2310. — [20b] C. Chuit, J. P. Foulon, J. F. Normant, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1385–1389. — [20c] M. Bourgain-Commerçon, J. P. Foulon, J. F. Normant, *Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 321–326.
- [21] D. L. J. Clive, V. Farina, P. L. Beaulieu, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2572–2582.
- [22] W. Nagata, M. Yoshioka, T. Okamura, M. Murakami, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 2355–2365; B. Mauzé, L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1078–1082; H. Gillman, J. Morton, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2514–2515; M. Komatsu, S. Yamamoto, Y. Oshiro, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3769–3772; D. S. Grierson, M. Harris, H. P. Husson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1064–1082; F. Guibe, D. S. Grierson, H. P. Husson, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5055–5059.
- [23] [23a] S. Hashimoto, S. Yamada, K. Koga, *Chem. Pharm. Bull.* **1979**, *27*, 771–782. — [23b] H. Kogen, K. Tomioka, S. Hashimoto, K. Koga, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3951–3956.
- [24] G. R. Kieczkowski, R. H. Schlessinger, R. B. Sulsky, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *16*, 597–600.
- [25] G. Wittig, H. D. Frommelt, P. Suchanek, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 978–979; W. Nagata, Y. Hayase, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 460–466; N. A. Portnoy, G. J. Morrow, M. S. Chattha, J. C. Williams, Jr., A. M. Aguiar, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1401–1404; M. S. Chattha, A. M. Aguiar, *ibid.* **1971**, 1419–1420; E. J. Corey, D. Enders, M. G. Bock, *ibid.* **1976**, 7–10.
- [26] Y. Ito, H. Kato, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 741–743.
- [27] XX. Mitteilung: S. Hünig, M. Schäfer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 177–189, voranstehend.
- [28] R. R. Childs, B. D. Dickie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 24, 1268–1269.

[243/92]